

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
  - GRAY SCALE DOCUMENTS
- 

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/868897  
PCT/JP00/07874

日本国特許庁

09.11.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/7874

EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 6月29日

REC'D 03 JAN 2001

WIPO PCT

出願番号  
Application Number:

特願2000-197076

出願人  
Applicant(s):

花王株式会社

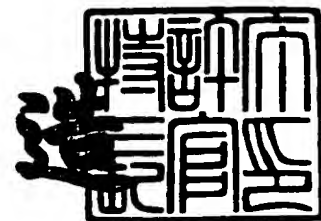
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3103647

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP00-0019

【提出日】 平成12年 6月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 39/02

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 北垣外 博士

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 田口 和男

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 高谷 仁

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 隠岐 一雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909457

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子ゼオライトの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミ源及び／又はシリカ源を、循環ラインを有する反応槽の該循環ライン中に供給して反応を行う微粒子ゼオライトの製造方法。

【請求項 2】 アルミ源及び／又はシリカ源の供給を反応槽の出口と混合機の入口の間を繋ぐ循環ラインにて行なう請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 アルミ源を反応槽に投入して、循環ラインにて循環させると共に、シリカ源を循環ライン中に供給する請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 シリカ源を反応槽に投入して、循環ラインにて循環させると共に、アルミ源を循環ライン中に供給する請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 5】 循環ライン中でのアルミ源とシリカ源との混合比が、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比で 0.1～3 となるように混合させる請求項 1～4 いずれか記載の製造方法。

【請求項 6】 平均一次粒径を  $x \mu\text{m}$ 、平均凝集粒径を  $y \mu\text{m}$  とする時、 $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、 $2.0x/3 - 2.4 \leq y \leq 15$ 、但し  $x \leq y$  を満たす微粒子ゼオライト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は微粒子ゼオライトの製造方法並びにかかる製造方法により得られ得る微粒子ゼオライトに関する。

【0002】

【従来の技術】

ゼオライトは、そのイオン交換能により、水軟化剤として洗剤用ビルダーに利用されている。そのイオン交換能はゼオライトの一次粒子径に大きく依存しており、一次粒子径の微小なゼオライトはイオン交換速度に優れるため、高い洗浄性能を発揮することが知られている。

【0003】

また、微粒子ゼオライトは衣類への沈着性が少ないことや、濁りが低減されるといった利点もあることが知られており、洗剤用ビルダーとして有益なものである。

#### 【0004】

このような微粒子ゼオライトの製造方法としては、例えば、特開平2-4528号公報のように、無定形アルミノシリケートスラリーの形成方法とスラリー濃度、更に原料の使用比率、反応混合物中の水溶液相のアルカリ度、反応温度、反応時間、攪拌等の要件を組み合わせることによりゼオライトを微粒化する報告がある。これらの因子は確かに重要な因子であるが、反応によるスラリー物性の変化（粘度や比熱など）については記述されておらず、反応が不均一になって得られる製品の品質や性能が低下することについての改善方法については報告がなかった。

#### 【0005】

一方、製造プロセスの観点から粒子径を小さくする試みも行われている。例えば、特開昭62-46494号公報には、各種混合装置を利用して機械的に粉碎することが示されている。また、特開昭60-118625号公報のように、サッカロースなどの可溶性炭化水素を添加することによってゼオライトの粒子径を微小化する報告もある。しかしながら、微粒子ゼオライトの性能及び製造効率の点で未だ改良の余地がある。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ゼオライト合成の制御による、平均一次粒径が微小で吸油能とカチオン交換能に優れ、かつ平均凝集粒径が微小で分散性にも優れる結晶性アルミノケイ酸塩からなる微粒子ゼオライトの効率のよい製造方法並びにかかる製造方法により得られ得る微粒子ゼオライトを提供することを課題とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、

- (1) アルミ源及び／又はシリカ源を、循環ラインを有する反応槽の該循環ライ

ン中に供給して反応を行う微粒子ゼオライトの製造方法、ならびに

(2) 平均一次粒径を  $x \mu\text{m}$ 、平均凝集粒径を  $y \mu\text{m}$  とする時、 $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、 $20x/3 - 2.4 \leq y \leq 15$ 、但し  $x \leq y$  を満たす微粒子ゼオライト、に関する。

【0008】

#### 【発明の実施の形態】

シリカ源とアルミ源は特に限定されるものではないが、反応の均一性や分散性の観点よりそれらの水性液が好ましい。例えばシリカ源としては市販の水ガラスが好適に用いられ、場合によっては水や苛性アルカリを加えることにより、モル比や濃度を調整したシリカ源とすることもできる。また、アルミ源としては、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、また、アルミン酸カリウム、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ金属塩類等が用いられ、このうち特に、反応性の高さの点でアルミン酸ナトリウムが好適に用いられる。これらは必要に応じて苛性アルカリ及び水を用いて適宜のモル比や濃度に調整してアルミ源として用いられる。例えば、水酸化アルミニウムと水酸化ナトリウムを水中に混合後、加熱溶解してアルミン酸ナトリウム溶液を調整し、この溶液を水に攪拌しながら加え水性液としアルミ源とすることができる。また、このようなモル比や濃度調整は、反応槽にあらかじめ水を投入して、これに高濃度のアルミン酸アルカリ金属塩水性液及び苛性アルカリを加えることにより行うこともできる。

【0009】

ゼオライトの合成反応においては、所望によりアルカリ土類金属を含有する化合物を添加してもよい。アルカリ土類金属を添加することにより、得られる微粒子ゼオライトの平均一次粒径を更に微小化することができる。アルカリ土類金属としては、Mg、Ca、Sr、Baなどが用いられ、このうちMg、Caが原料入手の簡便さやコストの点で好適に用いられる。これらは単独であっても、2種以上を混合して用いてもよい。これらはアルカリ土類金属の水酸化物、又は炭酸塩、硫酸塩、塩化物、硝酸塩等のアルカリ土類金属塩として反応系に添加される。また、水性液として添加されることが反応の均一性の点から好ましく、特にそ



これらの水溶性の塩を用いることが好ましく、Ca、Mgなどの塩化物水溶液が好適に用いられる。アルカリ土類金属の水酸化物やアルカリ土類金属塩は、シリカ源とアルミ源とが反応している際に共存していればよいが、特に水性液の状態ではシリカ源及び／又はアルミ源に予め添加しておくことが好ましく、シリカ源に添加しておくことがより好ましい。その場合、アルカリ土類金属を含有する化合物の全部を予め添加しておくことが好ましいが、一部であってもよい。ここで、「予め添加しておく」とは、シリカ源とアルミ源とを供給する前に、シリカ源及び／又はアルミ源中にアルカリ土類金属を含有する化合物を予め実質的に均一に混合しておくという態様、例えば、シリカ源及び／又はアルミ源中に直接添加して混合しておき、次いでそのシリカ源とアルミ源を混合・反応させればよく、また、別の態様として、必ずしもシリカ源及び／又はアルミ源中にアルカリ土類金属を含有する化合物を直接添加して混合しておく必要はなく、シリカ源及び／又はアルミ源の供給途中にアルカリ土類金属を含有する化合物を混合させる態様、例えば、シリカ源及び／又はアルミ源の原料供給ラインとアルカリ土類金属を含有する化合物の原料供給ラインとを循環ラインの手前で結合させてライン混合を行う方法であってもよい。また、アルカリ土類金属を含有する化合物を反応槽に直接投入する方法であってもよい。更に、アルカリ土類金属を含有する化合物は、反応初期及び／又は結晶化時に反応に関与させることが望ましい。

#### 【0010】

本発明の微粒子ゼオライトの製造方法によって得られ得る微粒子ゼオライトの無水物の組成は、一般式が  $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot zMeO$  (ただし、Mはアルカリ金属、Meはアルカリ土類金属を示し、 $x=0.2 \sim 2$ 、 $y=0.5 \sim 6$ 、 $z=0 \sim 0.1$ ) であるのが好ましい。より好ましくは、上記組成中、MがNa及び／又はKであり、原料入手の簡便さやコストの点からNaが特に好ましい。MeはCa及び／又はMgが好ましい。また、 $x=0.6 \sim 1.3$  がより好ましい。 $y=0.9 \sim 5$  がより好ましい。 $z$  は平均一次粒径の微小化効果の観点から0.005以上がより好ましく、カチオン交換能、即ち後述のカチオン交換容量の観点から0.08以下がより好ましい。更に好ましくは $z=0.01 \sim 0.03$ である。

【 0 0 1 1 】

このような組成を有するゼオライトを得るには仕込み組成として、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比が結晶構造の安定性の観点から、0.5以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。また、カチオン交換能の点から6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が特に好ましい。

【 0 0 1 2 】

アルカリ金属を含有する化合物の仕込み組成としてアルカリ金属を酸化物で表すと、 $\text{M}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比で通常0.2～8が好ましく、結晶化速度の観点から0.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。また収率の観点から8以下が好ましく、4以下がより好ましい。アルカリ金属を含有する化合物は、前記アルカリ土類金属を含有する化合物と同様にしてシリカ源及び／又はアルミ源中に添加してもよい。

【 0 0 1 3 】

また、アルカリ土類金属を含有する化合物の仕込み組成としてアルカリ土類金属を酸化物で表すと、 $\text{MeO} / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比で好ましくは0～0.1であり、平均一次粒径の微小化効果の観点から0.005以上が好ましく、0.01以上がより好ましい。また、カチオン交換能の観点から、0.08以下がより好ましく、0.05以下が更に好ましく、0.03以下が特に好ましい。

【 0 0 1 4 】

尚、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属をシリカ源及び／又はアルミ源に含有させる場合、アルカリ金属を含有する化合物及び／又はアルカリ土類金属を含有する化合物をシリカ源及び／又はアルミ源中に添加してもよいし、その逆でもよい。

【 0 0 1 5 】

反応時の固形分濃度としては、前記のモル比となるように添加した原料のSi、M、Al、Meの各元素をすべて酸化物に換算した重量を固形分量とみなし、全含水スラリー量に対する固形分の濃度を反応時の固形分濃度とした場合、その濃度は生産性の観点から10重量%以上が好ましく、15重量%以上がより好ましい。またスラリーの流動性の観点から50重量%以下が好ましく、40重量%

以下がより好ましい。

【0016】

本発明の微粒子ゼオライトの製造方法では、シリカ源とアルミ源を主たる原料とし、外部に循環系（循環ライン）を有する反応槽の該循環ライン中で原料を混合し、反応を行なう。その際、その他原料として、好ましくは前記のようにアルカリ土類金属を含有する化合物をシリカ源及び／又はアルミ源と共に予め混合して実質的に均一として若しくは同時に供給し、又はシリカ源とアルミ源を混合して反応開始後に別途供給し、原料の混合及び反応を行なう。また、所望によりアルカリ金属を含有する化合物をアルカリ土類金属を含有する化合物と同様にして供給し、原料の混合及び反応を行なってもよい。尚、かかる循環ラインの途中には、各原料が循環ラインに供給された後に形成されるスラリーが通過できるように、湿式の混合機（例えば、ホモミックラインミル、ホモミックラインミキサー、ホモジナイザー、スタティツクミキサー、歯車ポンプ、タービンポンプ、渦巻きポンプ等の解砕機、分散機、粉碎機等）を設置するのが好ましい。

【0017】

シリカ源とアルミ源は、それぞれ対応する原料槽から循環ライン中の同一又は異なる部位に供給してもよいし、両者のいずれか一方を反応槽に直接投入して循環ラインを循環させると共に、他方は対応する原料槽から循環ライン中に供給してもよい。また、それらの供給は、いずれのものを先に行ってもよく、同時に行ってもよい。かかる原料槽は、原料供給ラインを介して循環ラインのいずれかの部分、好ましくは反応槽の出口と混合機の入口の間を繋ぐ循環ライン部分で連結されており、原料槽から供給される各原料は、原料供給ラインを介して循環ライン中に供給されることになる。或いは、一方の原料を反応槽へ直接投入する場合は、該原料を反応槽から循環ラインを循環させることで、循環ライン中に供給される他方の原料と循環ライン内で混合されることになる。反応槽の出口と混合機の入口の間を繋ぐ循環ライン部分で原料が供給され、混合されることにより、効率的に本発明にかかる微粒子ゼオライトの合成を行うことが可能となり好ましい。尚、反応槽内でスラリーがより均一になるように、また、原料槽内の原料供給が円滑に行なわれるように、反応槽と原料槽内には、攪拌羽根を有する攪拌機を

設置することが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の製造方法では、具体的に、以下の方法が例示される。

【 0 0 1 9 】

#### 第 1 の製造方法

反応槽に水を投入し、水を循環ラインにて循環させながらアルミ源とシリカ源をそれぞれ対応する原料槽から原料供給ラインを介して循環ライン中に供給する。アルカリ金属を含有する化合物はシリカ源及び／又はアルミ源と予め混合しておくか、シリカ源及び／又はアルミ源と共に対応する原料槽から循環ラインへ同時に供給するか、又は直接反応槽に投入しておくのが好ましい。アルカリ土類金属を含有する化合物は、シリカ源中に一部若しくは全部を予め混合しておくのが好ましいが、アルミ源に予め混合しておいてもよい。また、シリカ源及び／又はアルミ源と共に対応する原料槽から循環ラインへ同時に供給してもよく、或いは循環ラインの手前でシリカ源及び／又はアルミ源の原料供給ラインとアルカリ土類金属を含有する化合物の原料供給ラインとを結合してライン混合により予め混合して供給してもよい。また、直接反応槽に投入しておいてもよい。

【 0 0 2 0 】

#### 第 2 の製造方法

反応槽にアルミ源を投入し、アルミ源を循環ラインにて循環させながらシリカ源と水とをそれぞれ対応する原料槽から原料供給ラインを介して循環ライン中に同時に供給する。アルカリ金属を含有する化合物はシリカ源及び／又は水と予め混合しておくか、シリカ源及び／又は水と共に対応する原料槽から同時に循環ラインへ供給するか、又は直接反応槽に投入し予めアルミ源と混合して、若しくは同時に反応槽に供給するのが好ましい。アルカリ土類金属を含有する化合物は、シリカ源中に一部若しくは全部を予め混合しておくのが好ましいが、対応する原料槽から循環ラインへ同時に供給してもよく、或いは循環ラインの手前でシリカ源の原料供給ラインとアルカリ土類金属を含有する化合物の原料供給ラインとを結合してライン混合により予め混合して供給してもよい。また、直接反応槽に投入し予めアルミ源と混合して、若しくは同時に反応槽に供給してもよい。更にま

た、水と共に供給してもよい。

#### 【0021】

#### 第3の製造方法

反応槽にシリカ源を投入し、シリカ源を循環ラインにて循環させながらアルミ源と水とをそれぞれ対応する原料槽から原料供給ラインを介して循環ライン中に同時に供給する。アルカリ金属を含有する化合物はアルミ源及び／又は水と予め混合しておくか、アルミ源及び／又は水と共に対応する原料槽から同時に循環ラインへ供給するか、又は直接反応槽に投入し予めシリカ源と混合して、若しくは同時に反応槽に供給するのが好ましい。アルカリ土類金属を含有する化合物は、シリカ源中に一部若しくは全部を予め混合しておくのが好ましいが、直接反応槽に投入し予めシリカ源と混合して、若しくは同時に反応槽に供給してもよい。また、アルミ源と共に対応する原料槽から循環ラインへ、予め混合して若しくは同時に供給してもよく、或いは循環ラインの手前でアルミ源の原料供給ラインとアルカリ土類金属を含有する化合物の原料供給ラインとを結合してライン混合により予め混合して供給してもよい。更にまた、水と共に供給してもよい。

#### 【0022】

前記第1～第3の製造方法は、特に主たる反応を反応槽にて行う場合に好ましい態様である。

#### 【0023】

循環ライン中でのアルミ源とシリカ源との混合比は、循環流量及び各原料の供給流量により調節可能である。かかる混合比は、吸油能の観点から、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比で0.1以上が好ましく、0.5以上がより好ましく、1以上が特に好ましい。また、スラリーの流動性の観点から、3以下が好ましく、2.5以下がより好ましく、2以下が特に好ましい。

#### 【0024】

第2の製造方法や第3の製造方法のように、反応槽に水以外の原料を投入し、循環ラインにてかかる原料を循環させながら他の原料を循環ライン中に供給して反応を行なうと、反応中に生成物比が増加するため時間の経過と共に混合比が変化する可能性がある。このような場合は、前記他の原料を供給し始めた時点での原

料の混合比が  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比で、好ましくは 0.1～3、より好ましくは 0.5～2.5、さらに好ましくは 1～2 となるように原料濃度、循環流量等を調節することにより、本発明の製造方法に従って所望の微粒子ゼオライトを得ることができる。尚、かかるモル比は、以下の式により算出されるものである：

$$\text{モル比} = (Q_s \times C_s) / (Q_a \times C_a)$$

〔式中、 $Q_a$  はアルミ源の流量 ( $\text{kg}/\text{min}$ ) を、 $C_a$  はアルミ源中に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル濃度 ( $\text{mol}/\text{kg}$ ) を、 $Q_s$  はシリカ源の流量 ( $\text{kg}/\text{min}$ ) を、 $C_s$  はシリカ源中に含まれる  $\text{SiO}_2$  のモル濃度 ( $\text{mol}/\text{kg}$ ) を表す〕。

【0025】

反応温度は通常 25～100℃であり、好ましくは 40～80℃、より好ましくは 50～70℃である。反応速度の観点から 25℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましい。また、エネルギー負荷や反応容器の耐圧の観点から 100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましい。

【0026】

また、反応初期に急激なゲル生成反応により生成スラリーが増粘するが、スラリーの反応を助長するために強攪拌するのが好ましい。

【0027】

反応時間は特に限定されるものではないが、生産性と反応の安定性の観点から、全仕込み成分添加終了後から好ましくは 1～180 分間、より好ましくは 2～60 分間、さらに好ましくは 4～20 分間である。

【0028】

ゼオライトの結晶化は反応終了後、スラリー循環を停止して、若しくは循環させたままで熟成することにより進行させる。熟成温度は特に限定されるものではないが結晶化速度の観点から 50℃以上が好ましく、さらに 60℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。また、エネルギー負荷や反応容器の耐圧の観点から 100℃以下が好ましい。熟成時間は特に限定されないが、生産性の観点から通常 1～300 分が好ましい。その際、X線回折パターンの最強ピーク強度が

最大となるか、又はカチオン交換容量が最高になるまで熟成することが好ましい。

#### 【0029】

本発明の製造方法により得られ得る微粒子ゼオライトの結晶形態は公知の結晶形を有しており、A型、X型、Y型、P型などが例示される。結晶形態は特に限定されるものではないが、カチオン交換能の観点からX型やA型が好ましく、A型ゼオライトがより好ましい。これら生成する結晶相は単相でもよく、混合相でもよい。

#### 【0030】

熟成終了後はスラリーを濾過洗浄するか、あるいは酸で中和することにより、結晶化を終了させる。濾過洗浄をする場合、洗浄液のpHが好ましくは12以下、より好ましくは10以下になるまで行うのがよい。また中和する場合、その手段は特に限定されることはなく、硫酸、塩酸、硝酸、炭酸ガス、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、フマル酸、コハク酸などを用いることができるが、装置腐食やコストの観点から硫酸や炭酸ガスが好ましい。この場合のスラリーpHは7～12に調整することが好ましい。

#### 【0031】

本発明の製造方法は、アルミ源及び／又はシリカ源を、循環ラインを有する反応槽の該循環ライン中に供給して反応を行うことを特徴とする。このようにしてアルミ源とシリカ源を混合し反応を行うことにより、平均一次粒径が微少で吸油能とカチオン交換能に優れ、かつ平均凝集粒径が微少で分散性にも優れる結晶性アルミノケイ酸塩からなる微粒子ゼオライトが得られる。

#### 【0032】

本発明の製造方法により得られ得る微粒子ゼオライトの平均一次粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）による定方向接線径（フェレー径）の平均値によって求められるが、カチオン交換速度の観点から1.5  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、1.3  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、平均一次粒径が小さすぎると結晶性が低下したり、平均凝集粒径が大きくなる点から0.2  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、0.5  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

また、平均凝集粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により測定されるが、その際の平均凝集粒径としては、微粒子ゼオライトの分散性、洗剤へ配合した際の衣服への沈着性の観点から  $13\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $9\ \mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $2\sim7\ \mu\text{m}$  が特に好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

さらに、本発明の製造方法により得られ得る微粒子ゼオライトとしては、特に吸油能に優れるという観点から、平均一次粒径を  $x\ \mu\text{m}$ 、平均凝集粒径を  $y\ \mu\text{m}$  とする時、 $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、好ましくは  $0.7 \leq x \leq 1.2$ 、より好ましくは  $0.8 \leq x \leq 1.0$  を満たし、かつ、 $20x/3 - 2.4 \leq y \leq 15$ 、好ましくは  $y$  は前記関係式において  $12$  以下、より好ましくは  $10$  以下を満たし、さらに  $x \leq y$  を満たすものが好ましい。得られたゼオライト粒子において  $x$  と  $y$  が前記関係を満たす場合、平均一次粒径が微小で、かつその平均凝集粒径が適度に発達しており、その結果、適切な「粒子間間隙の形成」および「一次粒子表面の露出」が同時に生ずることになり、吸油能の向上が発現されるものと推定される。

## 【 0 0 3 5 】

吸油能は、実施例で詳細に説明するように亜麻仁油の吸収量を示し、この値が好ましくは  $50\ \text{mL}/100\ \text{g}$  以上、より好ましくは  $70\ \text{mL}/100\ \text{g}$  以上であり、 $80\sim130\ \text{mL}/100\ \text{g}$  のものがさらに好ましい。かかる範囲内であれば、微粒子ゼオライトの再分散性の観点から好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

カチオン交換容量は、実施例で詳細に説明するように、本発明の微粒子ゼオライトの  $10$  分間当たりの  $\text{Ca}$  イオン交換容量を意味し、この値が好ましくは  $150\ \text{mg}\ \text{CaCO}_3/\text{g}$  以上、より好ましくは  $180\ \text{mg}\ \text{CaCO}_3/\text{g}$  以上であり、 $200\ \text{mg}\ \text{CaCO}_3/\text{g}$  以上のものがさらに好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

本発明の微粒子ゼオライトは製紙用充填剤、樹脂充填剤、水処理剤、洗剤用ビルダー、酸素窒素分離剤、園芸用土質改良剤、研磨剤等に好適に用いられるが、特に洗剤用のビルダーとして好適に用いられる。



【0038】

## 【実施例】

実施例及び比較例における測定値は次に示す方法により測定した。なお、「%」は「重量%」を示す。また表中、カチオン交換容量の単位を簡単に「mg/g」とした。

【0039】

## (1) カチオン交換容量の測定

100 mL ビーカーに試料を無水物換算で0.04 g 精秤し、塩化カルシウム溶液 ( $\text{CaCO}_3$  にして100 ppm) 100 mL 中に加え、20℃で10分間攪拌した後、0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過を行った。その濾液10 mL を取って濾液中のCa量をEDTA滴定により測定し、10分間で試料1 g 当たりがイオン交換したCa量 ( $\text{CaCO}_3$  量換算) をカチオン交換容量 (mg  $\text{CaCO}_3$  / g) として求めた。

【0040】

## (2) 平均一次粒径

電解放射型高分解能走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、日立製作所製S-400) により撮影したSEM写真をもとに、デジタイザー (グラフティック製、デジタイザーKW3300) により、平均一次粒径 ( $\mu\text{m}$ ) (50個以上の平均値) を測定した。

【0041】

## (3) 平均凝集粒径

レーザー回折/散乱式粒度分布装置 (堀場製作所製LA-700) を用い、試料をイオン交換水を分散媒として超音波で1分間分散させた後の粒度分布を測定し、得られたメジアン径を平均凝集粒径 ( $\mu\text{m}$ ) とした。

【0042】

## (4) 吸油能

JIS K 5101に記載された方法に基づき、吸油能 (mL/100g) を吸収される亜麻仁油の量として求めた。

【0043】

## (5) 結晶形態

X線回折装置（（株）リガク製、モデルRAD-200）を用いて、CuK $\alpha$ 線、40KV、120mAの条件でX線回折パターンを測定した。

## 【0044】

以下に実施例で用いたゼオライトの製造装置を図1及び図2に示す装置の概略に基づいて説明する。各図に示すような、途中に混合機を有する外部循環ラインを設置した攪拌機付き反応槽を有する装置で微粒子ゼオライトの合成を行った。

## 【0045】

図1の装置は、混合機5を有する外部循環ライン6を設置した80Lのステンレス反応槽3を有し、循環ライン6へは送液ポンプ9（ダイドメタル（株）製、WPポンプ、WP2SS04C02型）を用いて送液でき、混合機5（ラインミキサー；特殊機化工業（株）製、2SL型）入口直前に原料槽1及び原料槽2（いずれも80Lのステンレス槽）から原料供給ライン7及び8を介して原料を投入できる。また、原料槽1及び原料槽2から原料をそれぞれ独立に循環ライン6中に投入できる。また、反応槽3には直径210mmの攪拌羽根を有する攪拌機4（実施にあたっては回転数100rpmで使用）を設置した。該攪拌機と同様の攪拌機を原料槽1及び原料槽2にも設置したが、図1においてはその記載を省略した。

## 【0046】

図2に示す装置は、原料槽10及び原料槽11から原料供給ライン7及び8を介して供給される原料を循環ライン6中に投入する前に、予め原料供給ライン7と8の合流部分でライン混合を行えるようになっており、かつどちらか一方の原料槽だけを用いることもできる。原料槽10及び原料槽11は200Lのステンレス槽、反応槽12は内径750mmの350Lのステンレス槽、混合機14はラインミキサー（特殊機化工業（株）製、2S6型）とした。原料槽10及び原料槽11には直径210mmの攪拌羽根を有する攪拌機（実施にあたっては回転数100rpmで使用）、反応槽12にはそれぞれ直径500mmのピッチドパドル及びアンカーパドルを1つずつ持つ攪拌機13（実施にあたっては回転数100rpmで使用）を設置した。尚、図2においては、原料槽10及び原料槽1

1 の攪拌機の記載を省略した。

【0047】

#### 実施例 1

図 1 に示した装置を用いた。3 号水ガラス ( $\text{Na}_2\text{O} : 9.68\%$ 、 $\text{SiO}_2 : 29.83\%$ ) 溶液を原料槽 1 に入れ、48% 水酸化ナトリウム水溶液とアルミン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O} : 21.01\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 28.18\%$ ) を原料槽 2 に入れ、更に反応槽 3 に 35% 塩化カルシウム溶液とイオン交換水を入れ、それぞれ均一になるまで攪拌しながら 50℃ に昇温した。攪拌機 4 を動かしたまま、反応槽 3 の塩化カルシウム溶液を予め循環ライン 6 に送液ポンプ 9 にて送液させながら混合機 5 の回転数を 3600 rpm とし、原料槽 1 及び原料槽 2 の水ガラス溶液及びアルミン酸ナトリウム溶液を同時に原料供給ライン 7 及び 8 を介して循環ライン 6 中に供給して反応を開始した。反応終了後、スラリーの循環を停止して 80℃ に昇温し、そのまま 1.5 時間熟成を行った。得られたスラリーを、濾液の pH が 11.4 になるまで濾過水洗した。その後、乾燥してゼオライト粉末を得た。仕込み条件及び反応条件を表 1 に、得られたゼオライトの組成及び物性を表 2 に示した。

【0048】

#### 実施例 2

図 2 に示した装置を用いた。3 号水ガラス溶液を原料槽 10 に入れ、35% 塩化カルシウム溶液とイオン交換水を原料槽 11 に入れ、アルミン酸ナトリウム溶液を反応槽 12 に入れ、それぞれ均一になるまで攪拌しながら 50℃ に昇温した。攪拌機 13 を動かしたまま、反応槽 12 のアルミン酸ナトリウム溶液を予め循環ライン 6 に送液ポンプ 9 にて送液させながら混合機 14 の回転数を 3600 rpm とし、原料槽 10 及び原料槽 11 の水ガラス溶液及び塩化カルシウム溶液を同時に原料供給ライン 7 及び 8 を介して循環ライン 6 中に供給して反応を開始した。反応終了後も引き続き循環ライン 6 にて得られたスラリーを循環させながら 80℃ に昇温し、80℃ を保持したまま 1.5 時間熟成を行った。得られたスラリーを濾液の pH が 11.4 になるまで濾過水洗した。その後乾燥してゼオライト粉末を得た。仕込み条件及び反応条件を表 1 に、得られたゼオライトの組成及び

物性を表 2 に示した。

#### 【 0 0 4 9 】

##### 実施例 3

図 2 に示した装置を用いた。アルミン酸ナトリウム溶液を原料槽 1 0 に入れ、3 5 % 塩化カルシウム溶液とイオン交換水を原料槽 1 1 に入れ、3 号水ガラス溶液を反応槽 1 2 に入れ、それぞれ均一になるまで攪拌しながら 5 0 ° C に昇温した。攪拌機 1 3 を動かしたまま、反応槽 1 2 の水ガラス溶液を予め循環ライン 6 に送液ポンプ 9 にて送液させながら混合機 1 4 の回転数を 3 6 0 0 r p m とし、原料槽 1 0 及び原料槽 1 1 のアルミン酸ナトリウム溶液及び塩化カルシウム溶液を同時に原料供給ライン 7 及び 8 を介して循環ライン 6 中に供給して反応を開始した。反応終了後も引き続き循環ライン 6 にて得られたスラリーを循環させながら 8 0 ° C に昇温し、8 0 ° C を保持したまま 1 . 5 時間熟成を行った。得られたスラリーを濾液の p H が 1 1 . 4 になるまで濾過水洗した。その後乾燥してゼオライト粉末を得た。仕込み条件及び反応条件を表 1 に、得られたゼオライトの組成及び物性を表 2 に示した。

#### 【 0 0 5 0 】

##### 実施例 4

実施例 2 において、塩化カルシウムを用いずゼオライトの合成を行った。

#### 【 0 0 5 1 】

##### 比較例 1

実施例 2 において、反応槽 1 2 から循環ライン 6 と混合機 1 4 を取り外し、水ガラス溶液及び塩化カルシウム溶液を直接反応槽 1 2 に投入し、循環ライン 6 における循環を行わずにゼオライトの合成を行った。

#### 【 0 0 5 2 】

##### 比較例 2

実施例 2 において、水ガラス溶液及び塩化カルシウム溶液を直接反応槽 1 2 に投入し、循環ライン 6 にて循環させながらゼオライトの合成を行った。

#### 【 0 0 5 3 】

【表 1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
仕込み量 (g)	アルミン酸ナトリウム	15	50.3	9.5	9.5	50.3	50.3
	48% NaOH	8.0	26.0	28.2	28.2	26.0	26.0
	3号水ガラス	16.7	55.6	105.6	105.6	55.6	55.6
	イオン交換水	37.2	55.7	70.5	71.5	55.7	55.7
	35% 塩化カルシウム 溶液	0.29	0.88	1.67	0	0.88	0.88
仕込みモル 組成	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2
	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	2.5	2.5	3	3
	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02	0	0.02	0.02
反応条件	固形分濃度 (%)	30	30	33	33	30	30
	混合比 (モル比) *	1.9	1.4	1.0	0.58	—	—
	循環流量 (kg/min)	11.4	21.6	36.2	40.4	—	21.6
	反応時間 (分)	2.2	4	7	8.1	4	4

\* 循環ライン中での SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比

【0054】

【表 2】

	生成物 (無水物) 組成 (モル比)				イオン交換容量 (mg/g)	吸油能 (mL/100g)	平均一次 粒径 x ( $\mu$ m)	20x/3-2.4 ( $\mu$ m)	平均凝集 粒径 y ( $\mu$ m)	結晶形態
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO						
実施例 1	2.04	1.06	1.00	0.021	220	82	1.3	6.3	11	A型
2	2.04	1.06	1.00	0.017	216	58	1.3	6.3	3.3	A型
3	2.04	1.05	1.00	0.017	216	85	0.8	2.9	4.1	A型
4	2.04	1.07	1.00	0	216	85	1.5	7.6	7.6	A型
比較例 1	2.04	1.06	1.00	0.02	120	200	2.1	11.6	25	A型
2	2.04	1.06	1.00	0.02	140	190	1.9	10.3	18	A型

## 【 0 0 5 5 】

実施例 1 ～ 4 から、本発明の微粒子ゼオライトの製造方法により、平均一次粒径が微小で吸油能とカチオン交換能が共に優れ、かつ平均凝集粒径が微小な微粒子ゼオライトが得られることがわかる。

## 【 0 0 5 6 】

一方、循環ライン及び混合機を取り外し、全ての原料を反応槽に投入し、循環を行わずに反応槽でのみ反応を行った場合（比較例 1）、平均一次粒子径が大きくなりカチオン交換能が低下し、平均凝集粒径も大きくなる。また、全ての原料を反応槽に投入し循環を行って反応を行っても、原料を循環ライン中に供給しない場合（比較例 2）には、生成物の解砕が不十分で平均凝集粒径が大きくなり、カチオン交換能も低下する。カチオン交換能の低下は、特に洗剤用ビルダーとして好ましくないものである。

## 【 0 0 5 7 】

## 【発明の効果】

本発明の微粒子ゼオライトの製造方法により、平均一次粒径が微小で吸油能とカチオン交換能に優れ、かつ平均凝集粒径が微小で分散性にも優れる結晶性アルミノケイ酸塩からなる微粒子ゼオライトが効率的に得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

図 1 は、本発明にかかる微粒子ゼオライトの製造装置の 1 例を示す概略図である。

## 【図 2】

図 2 は、本発明にかかる微粒子ゼオライトの製造装置の 1 例を示す概略図である。

## 【符号の説明】

- 1 原料槽
- 2 原料槽
- 3 反応槽
- 4 攪拌機

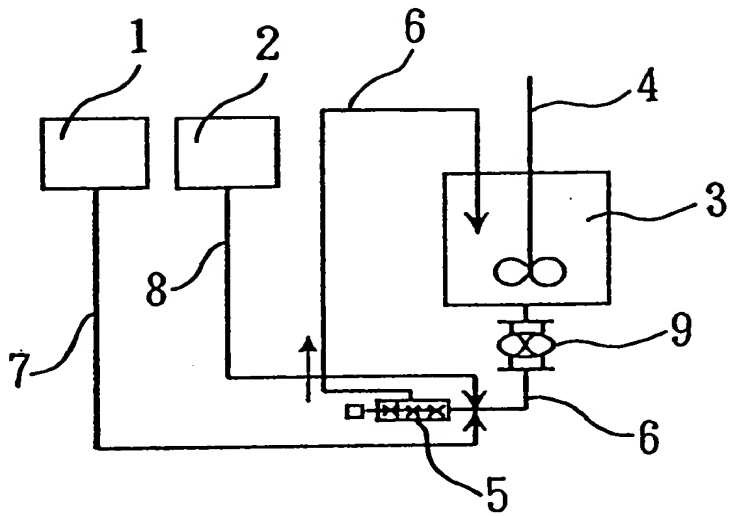
特 2 0 0 0 - 1 9 7 0 7 6

- 5 混合機
- 6 循環ライン
- 7 原料供給ライン
- 8 原料供給ライン
- 9 送液ポンプ
- 1 0 原料槽
- 1 1 原料槽
- 1 2 反応槽
- 1 3 攪拌機
- 1 4 混合機

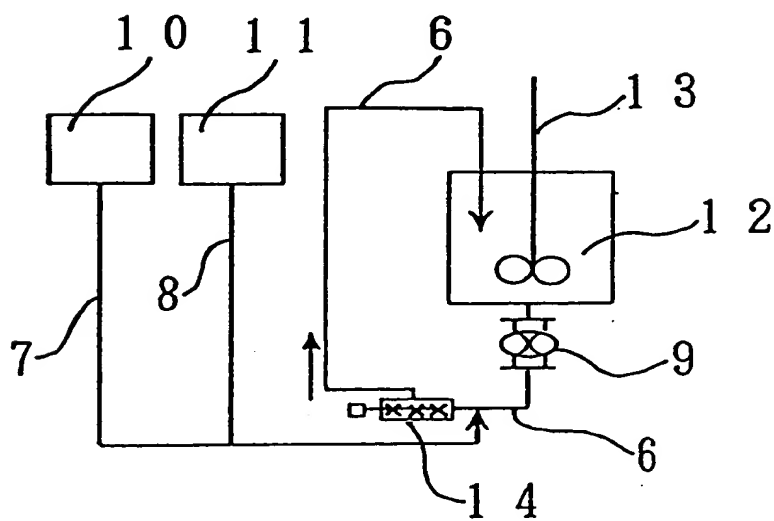


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、平均一次粒径が微小で吸油能とカチオン交換能に優れ、かつ平均凝集粒径が微小で分散性にも優れる結晶性アルミノケイ酸塩からなる微粒子ゼオライトの効率のよい製造方法並びにかかる製造方法により得られ得る微粒子ゼオライトを提供することを課題とする。

【解決手段】

アルミ源及び／又はシリカ源を、循環ラインを有する反応槽の該循環ライン中に供給して反応を行う微粒子ゼオライトの製造方法並びにかかる製造方法により得られ得る微粒子ゼオライト。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**